

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-281745

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 G 0 3 F 7/039 5 0 1
 7/004 5 0 3
 7/029
 H 0 1 L 21/027

7352-4M

H 0 1 L 21/ 30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-4516

(22)出願日 平成5年(1993)1月14日

(31)優先権主張番号 P 4 2 0 2 8 4 5, 0

(32)優先日 1992年1月31日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
フトドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン カールーボッシュェストラッセ
38

(72)発明者 ホルスト、ビンダー

ドイツ連邦共和国、6840、ラムベルトハイ
ム、シュヴィムパートシュトラッセ、24

(72)発明者 ラインホルト、シュヴァルム

ドイツ連邦共和国、6706、ヴァヘンハイ
ム、アム、ヒュッテンヴィンゲルト、53

(74)代理人 弁理士 田代 蒸治

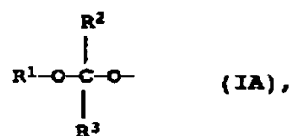
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 放射線感応性混合物及びレリーフ構造の製造方法

(57)【要約】

【目的】 アルカリ性水溶液を使用して現像することができ、かつ短波長のUV光で感光性である層を製造することができる、レリーフ構造を製造ための新規のポジ型高放射線感応性系を提供すること。

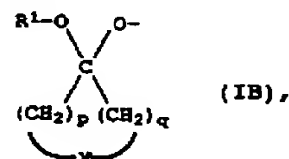
【構成】 本質的に、(a) 水に不溶性の結合剤又は*



[式中、R¹、R²及びR³はそれぞれアルキルを表すか、又はR¹はR²と一緒に環を形成し、XはCH₂、

*結合剤混合物及び(b) 照射すると強酸を形成する化合物、からなる放射線感応性混合物であって、成分(a)がフェノール樹脂であり、該フェノール樹脂のフェノール系ヒドロキシル基の一部又は全部が基(IA)又は(IB)

【化1】



O、S、SO₂又はNR⁴である]と置換可能である。この混合物はレリーフ構造の製造に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 本質的に、

(a) 水に不溶性の結合剤又は結合剤混合物及び

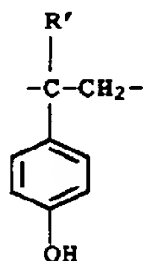
(b) 照射すると強酸を形成する化合物

からなる放射線感応性混合物において、成分(a)がフェノール樹脂であり、該フェノール樹脂のフェノール系ヒドロキシル基の5～100%が一般式(IA)：

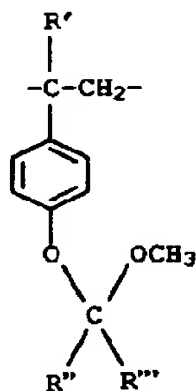
【化1】



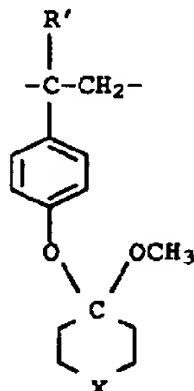
〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は相互に同じか又は異なり、かつそれぞれ1～16個の炭素原子を有する直鎖状又は枝分れ鎖状アルキル基、5～16個の炭素原子を有するシクロアルキル基、8個までの酸素原子、硫黄原子又は窒素原子及び16個までの炭素原子を有するオキサアルキル基、チアアルキル基又はアザアルキル基を表すか、又は R^1 と R^2 は一緒に $-(\text{CH}_2)_n-$ (該式中、 $n=3\sim6$)を介して炭素環式基、又は $-(\text{CH}_2)_m-\text{X}-(\text{CH}_2)_k-$ (該式中、 $m=1\sim6$ 、 $k=1\sim6$ 及び $\text{X}=\text{O}$ 、 S 、 SO_2 または NR^4 (該式中、 $\text{R}^4=16$ 個までの炭素原子を有するアルキル、アリール、置換さ



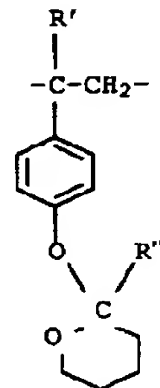
(II)



(III)



(IV)



(V)

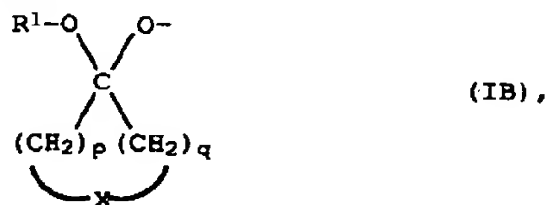
〔式中、 R' は H 又は CH_3 を表し、 R'' 及び R''' は相互に異なっているか又は同じであり、かつそれぞれ1～16個の炭素原子を有するアルキル基、8個までの酸素原子、硫黄原子又は窒素原子及び16個までの炭素原子を有するオキサアルキル基、チアアルキル基又はアザアルキル基を表し、かつ X は O 、 S 又は SO_2 を表す〕で示される基、又はこれらの組み合わせの混合物を含有する、請求項1又は2記載の放射線感応性混合物。

【請求項4】 成分(b)として一般式(VI)又は(VII)：

【化4】

れたアリール、アルアルキルである) } を介して複素環式基を形成する〕で示される基、又は一般式(IB)：

【化2】

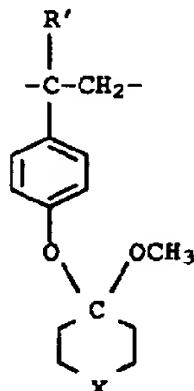


10 〔式中、 R^1 は前記のものを表し、かつ $p=1\sim6$ 、 $q=1\sim6$ 、 $\text{X}=(\text{CH}_2)$ 、 O 、 S 、 SO_2 又は NR^4 (該式中、 $\text{R}^4=16$ 個までの炭素原子を有するアルキル、アリール、置換されたアリールまたはアルアルキルである)を表す〕で示される基によって置換されていることを特徴とする、放射線感応性混合物。

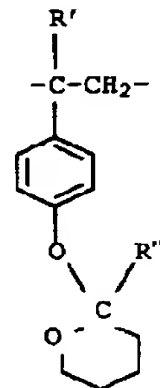
20 【請求項2】 成分(a)として平均分子量 $M_n 200\sim200000$ を有するポリー(p-ヒドロキシスチレン)又はポリー(p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン)を使用し、その際フェノール系ヒドロキシル基の10～80%が前記一般式(IA)及び/又は(IB)の基により置換されている、請求項1記載の放射線感応性混合物。

【請求項3】 成分(a)が一般式(II)と(III)、(II)と(IV)、(II)と(V)：

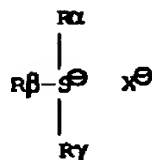
【化3】



(IV)

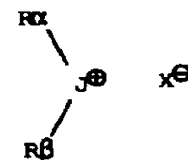


(V)



(VI)

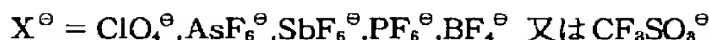
又は



(VII)

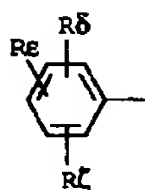
〔式中、 $\text{R}\alpha$ 、 $\text{R}\beta$ 及び $\text{R}\gamma$ は相互に同じか又は異なり、かつそれぞれ1～3個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基、置換されたアリール基又はアルアルキル基を表し、かつ

50 【化5】



であり、この場合基 R_{α} 、 R_{β} 及び R_{γ} の少なくとも1つは一般式 (VIII) :

【化6】



(VIII)

(上記式中、 R_{δ} 、 R_{ϵ} 及び R_{ζ} は相互に同じか又は異なっており、かつそれぞれH、OH、ハロゲン原子、それぞれ1~4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基を表す) を示されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩を使用する、請求項1から3までのいずれか1項記載の放射線感応性混合物。

【請求項5】 放射線感応性混合物を0.1~5 μm の層厚さで通常の方法で前処理した支持体に施し、70~130℃の温度で乾燥し、画像に基づき露光し、場合により40~160℃の温度に加熱し、かつアルカリ性水溶液中で現像することによりレリーフ構造を製造する方法において、請求項1から4までのいずれか1項記載の放射線感応性混合物を使用することを特徴とする、レリーフ構造の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水に不溶性の結合剤と、照射すると強酸を形成する化合物とを含有し、該結合剤が酸性触媒によって加水分解され、該混合物のアルカリ可溶性を高める基を含有するポジ型放射線感応性混合物に関する。これらの混合物は、UV線、電子ビーム及びX線に対して感応性であり、かつ特にレジスト材料として特に好適である。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型放射線感応性混合物は公知で、ありかつ特に、水性アルカリ性媒体中で可溶性である、結合剤、例えばノボラック又はポリマーp-ヒドロキシスチレン中にo-キノンジアジドを含有するポジ型レジスト材料が市販されている。しかしながら、これらの系の放射線、特に短波長放射線に対する感応性は、若干のケースでは満足されない。

【0003】 一次光反応で原子団を形成し、該原子団が次いで放射線には依存しない触媒二次反応を開始する放射線感応性混合物の感度を増大することが記載されている。例えば米国特許第3915706号明細書には、まず強酸を生成し、該強酸が次いで酸に不安定な基、例えばポリアルデヒド基を二次反応で分離する光開始剤が記載された。

【0004】 更に、酸で分離可能な化合物をベースとする放射線感応性混合物が公知であり、該混合物は、結合

剤として、水性アルカリ性媒体中で可溶性であるポリマー、及び強酸を光化学的に形成する化合物、及び更に酸で分離可能な結合を有する化合物を含有し、該化合物は酸の作用の結果としてアルカリ性現像剤中での可溶性を高める(ドイツ連邦共和国特許出願公開第3406927号明細書参照)。光化学的に強酸を形成する化合物の例は、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、ヨードニウム及びハロゲン化合物である。これらのオニウムを光化学的酸供与体としてレジスト材料で使用することも、例えば米国特許第4491628号明細書に記載されている。クリベロ(Crivello)は、Org. Coatings and Appl. Polym. Sci. 48 (1985), 65-69に、オニウム塩のレジスト材料での使用の研究を発表した。

【0005】 フェノール基及び酸に不安定な基、例えばポリマー(p-ヒドロキシスチレン-こー-ト-ブトキシカルボニルオキシスチレン)を有するコポリマーは、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed., 24 (1986), 2971-2980に記載されている。しかしながら、これらのなおアルカリ可溶性である前記基とのコポリマーは、米国特許第4491628号明細書にも記載されているように、市販のスルホニウム塩、例えばヘキサフルオロ砒酸トリフェニルスルホニウムと組み合わせて使用され、これらの混合物は、前記スルホニウム塩は可溶性を十分に阻止しないために、極めて大量の材料が露光されなかった部分から除去されることにある。

【0006】 ドイツ連邦共和国特許出願公開第3721741号明細書には、水性アルカリ性媒体中で可溶性のポリマー結合剤と、水性アルカリ性現像剤中での可溶性が酸の作用により高められ、かつ少なくとも1個の酸で分解可能な基を含有する有機化合物(該有機化合物は、放射線の作用を受けて強酸を発生する)とを含有する放射線感応性混合物が記載されている。

【0007】 ドイツ連邦共和国特許第2306248号明細書には、露光の結果として可溶性になる物質の混合物、及び光活性酸供与体(ハロゲン含有s-トリアジン誘導体又はジアゾニウム塩)、及び少なくとも1個のアルキルビニルエーテル基を含有する有機化合物と一価又は多価フェノールとの反応生成物を含有する感光性記録材料が記載されている。この場合、フェノール系結合剤も存在してもよい。アルキルビニルエーテルの例としてジヒドロピランが記載されている。しかしながら、これらの系は熱安定性があまりにも低すぎ、その結果として該材料をサブミクロン範囲に対して不安定にする構造的特性を生じる。

【0008】 そのOH基の幾つか又は全てがテトラヒドロピランエーテルを生じるためにジヒドロピランと反応せしめられたポリマーp-ヒドロキシスチレンも同様に、日本国特許第2248952号公報、特開平03-083063号公報、特開平02-025850号公

10

20

30

40

50

報、特開平02-161436号公報、ヨーロッパ特許公開第0342498号明細書、ヨーロッパ特許公開第0388813号明細書及びドイツ連邦共和国特許出願公開第4007924号明細書に記載された。これらの系の欠点は、オーバ露光又は露光後の加熱工程での極端に高い温度での架橋である (L. Schlegel, T. Ueno, H. Shiraishi, N. Hayashi 及び T. Iwayanagi, Microelectron. Eng. 13 (1991), 33)。更に、これらの系は現像のために、*n*-プロパノールが添加されたアルカリ性現像剤を必要とし、このことは廃棄に関して不利である (S.A.M. Hesp, N. Hayashi 及び T. Ueno, J. Appl. Polym. Sci. 42 (1991), 877)。

【0009】米国特許第4101323号明細書には、主鎖内に酸で分解可能な-C-O-C-基を有する結合剤、及び酸供与体としてポリクロロ化合物を含有する放射線感応性複写材料が記載された。ヨーロッパ特許公開第302359号明細書には、アルカリ可溶性フェノール系結合剤、酸供与体としてのポリクロロ化合物及び抑制剤として2個のアセタール基を有する化合物からなる3成分系を含有する放射線感応性複写材料が記載された。上記米国特許明細書に記載された複写材料は、それらの製造において不十分な再現性を有する一方、上記ヨーロッパ特許公開明細書に記載された複写材料は、3成分系の前記の欠点を有する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、アルカリ性水溶液を使用して現像することができ、かつ短波長のUV光で感光性である層を製造することができる、レリーフ構造を製造ための新規のポジ型高活性放射線感応性系を提供することであった。

【0011】この目的のためには、主として酸の作用によって分離される酸不安定性基を有する結合剤と、放射線に曝すと強酸を形成する化合物とを含有する放射線感応性混合物は、画像に基づき露光し、加熱し、かつ層の画像に基づき露光された部分が現像剤で洗い流されるべきである。

【0012】

【課題を解決するための手段】ところで、前記課題は、驚異的にも、ポリマー結合剤、例えばノボラック又はポリヒドロキシスチレンのフェノール系ヒドロキシル基の5～100%をケタール基で置換することにより、アセタール基の前記欠点、特に架橋の傾向を有せず、かつ極めて良好な再現性及び解像力を有する高活性放射線感応性系が得られることが判明した。

【0013】本発明は、本質的に、

(a) 水に不溶性の結合剤又は結合剤混合物及び

(b) 照射すると強酸を形成する化合物

からなる放射線感応性混合物に関し、該放射線感応性混合物は、上記成分(a)がフェノール樹脂であり、該フ

ェノール樹脂のフェノール系ヒドロキシル基の5～100%が一般式(IA)：

【0014】

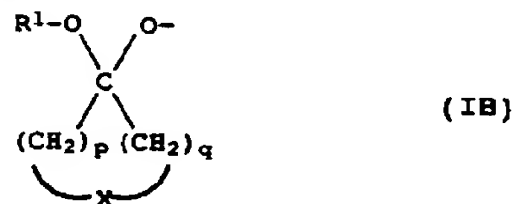
【化7】



【0015】〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は相互に同じか又は異なっており、かつそれぞれ1～16個の炭素原子を有する直鎖状又は枝分れ鎖状アルキル基、5～16個の炭素原子を有するシクロアルキル基、8個までの酸素原子、硫黄原子又は窒素原子及び16個までの炭素原子を有するオキサアルキル基、チアアルキル基又はアザアルキル基を表すが、又は R^1 と R^2 は一緒に $-(\text{CH}_2)_n-$ 〔該式中、 $n=3\sim6$ 〕を介して炭素環式基、又は $-(\text{CH}_2)_m-\text{X}-(\text{CH}_2)_k-$ 〔該式中、 $m=1\sim6$ 、 $k=1\sim6$ 及び $\text{X}=\text{O}$ 、 S 、 SO_2 または NR^4 〔該式中、 $\text{R}^4=16$ 個までの炭素原子を有するアルキル、アリール、置換されたアリール、アルアルキルである〕〕を介して複素環式基を形成する〕で示される基、又は一般式(IB)：

【0016】

【化8】

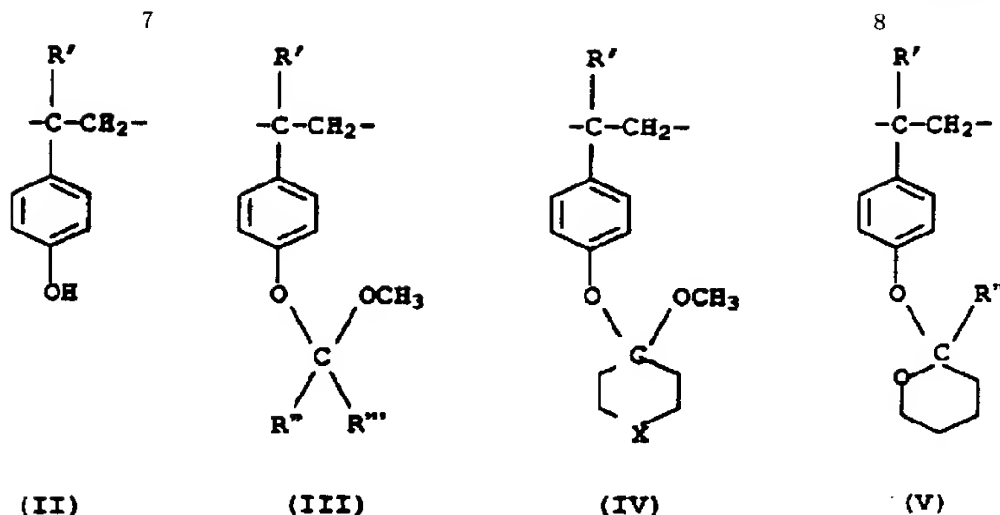


【0017】〔式中、 R^1 は前記のものを表し、かつ $p=1\sim6$ 、 $q=1\sim6$ 、 $\text{X}=(\text{CH}_2)$ 、 O 、 S 、 SO_2 又は NR^4 〔式中、 $\text{R}^4=16$ 個までの炭素原子を有するアルキル、アリール、置換されたアリールまたはアルアルキル〕を表す〕で示される基によって置換されていることを特徴とする。

【0018】成分(a)として平均分子量 $M_n 200\sim200000$ を有するポリマー(p-ヒドロキシスチレン)又はポリマー(p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン)を使用し、その際フェノール系ヒドロキシル基の10～80%が前記一般式(IA)及び/又は(IB)の基により置換されている、新規の放射線感応性混合物、及び成分(a)が一般式(II)と(III)、(I)と(IV)、(II)と(V)：

【0019】

【化9】



【0020】〔式中、R' はH又はCH₃を表し、R''及びR''' は相互に異なっているか又は同じであり、かつそれぞれ1～16個の炭素原子を有するアルキル基、8個までの酸素原子、硫黄原子又は窒素原子及び16個までの炭素原子を有するオキサアルキル基、チアアルキル基又はアザアルキル基を表し、かつXはO、S、SO₂を表す〕で示される基、又はこれらの組み合わせの混合物を含有する放射線感応性混合物を使用するのが有利である。

【0021】有利な実施態様では、新規の放射線感応性混合物中の結合剤(a)は、構造単位(II)と(III)だけを1:10～10:1の比で、又は構造単位(II)と(IV)だけを1:10～10:1の比で又は構造単位(II)と(V)だけを1:10～10:1*

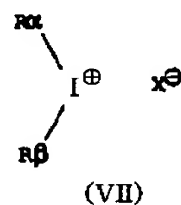
*の比で含有する。

【0022】ポリ(p-ヒドロキシスチレン)と1-メチルーメチルビニルエーテル(=2-メトキシプロピレン)との反応生成物、又はポリ(p-ヒドロキシスチレン)と4-メトキシ-5,6-ジヒドロ-2H-ピランとの反応生成物又はポリ(p-ヒドロキシスチレン)と6-メチルー3,4-ジヒドロ-2H-ピランとの反応生成物が、有利に結合剤(1)として使用される。

【0023】新規の放射線感応性混合物は、有利には、成分(b)として一般式(VI)又は(VII)：

【0024】

【化10】



【0025】〔式中、Rα、Rβ及びRγは同じか又は異なっており、かつそれぞれ1～3個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基、置換されたアリール又はア※

※ルアルキル基を表し、かつ

【0026】

【化11】

X[⊖]はClO₄[⊖]、AsF₆[⊖]、SbF₆[⊖]、PF₆[⊖]、BF₄[⊖]又はCF₃SO₃[⊖]

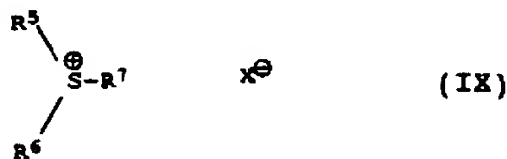
【0027】を表す〕で示されるスルホニウム塩又はヨードニウム塩、特に上記式中、基Rα、Rβ及びRγの少なくとも1つが一般式(VIII)：

異なっており、それぞれH、OH、ハロゲン原子、それぞれ1～4個の炭素原子を有するアルキル基又はアルコキシ基を表す〕で示される基であるもの含有する。

【0030】また、有機化合物(b)として、一般式(IX)：

【0031】

【化13】



【0029】〔式中、Rδ、Rε及びRζは同じか又は

【0032】〔式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は同じか又は異なっており、かつそれぞれ、複素原子を含有していてもよい脂肪族及び／又は芳香族基であるか、又は基 $R^5 \sim R^7$ の2つは互いに結合して環を形成する、但し基 $R^5 \sim R^7$ の少なくとも1つは酸によって分解することができる少なくとも1つの基を含有し、かつ基 $R^5 \sim R^7$ の1つは、必要により酸で分解可能な基を介して、1個以上の別のスルホニウム塩基に結合されていてもよい、かつX⁻は非求核性反対イオンを有する〕で示されるスルホニウム塩を使用することも可能である。

【0033】更に、新規の放射線感応性混合物は、成分(b)として、スルホン酸エステル、少なくとも2個のフェノール系ヒドロキシル基を有する化合物のアルキルスルホン酸エステル又はジスルホン含有することができる。

【0034】新規の放射線感応性混合物において、成分(a)は80～99重量%の量で存在することができ、かつ成分(b)は1～20重量%の量で存在することができる。

【0035】新規の放射線感応性混合物は、付加的に放射線を吸収し、かつ該放射線を成分(b)に輸送する増感剤、及び付加的に1重量%まで付着助剤、表面活性剤又は洗剤を含有することができる。

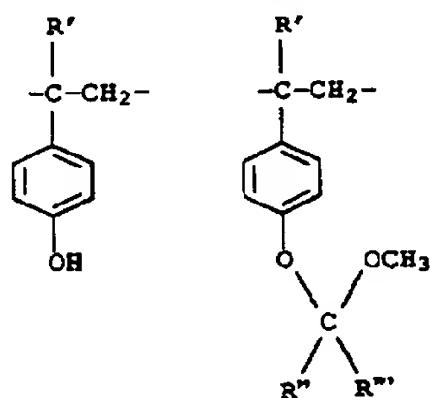
【0036】更に、本発明は、新規の放射線感応性混合物を使用することを特徴とする、感光性被覆材料の製造方法、並びに放射線感応性混合物を0.1～5 μ mの層厚さで通常の方法で前処理した支持体に施し、70～130℃の温度で乾燥し、画像に基づき露光し、場合により40～160℃の温度に加熱し、かつアルカリ性水溶液で現像することによりレリーフ構造を製造する方法に*

*において、新規の放射線感応性混合物を使用することを特徴とする、レリーフ構造の製造方法に関する。新規の放射線感応性混合物の各成分に関して、以下に詳細に述べる。

【0037】(a) 一般的に所望されるプラズマエッチング安定性のために、適当な水不溶性結合剤又は結合剤混合物は、フェノール系ヒドロキシル基の5～100、特に10～80%が前記基(IA)及び／又は(IB)で置換されたフェノール樹脂、例えば分子量 M_n 300～20000、有利には300～2000g/molを有し、かつ短波長UV範囲(≤ 300 nm)で露光するための相応するノボラック、特にp-クレゾールホルムアルデヒド、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)及びポリ(p- α -メチルスチレン)、又はp-ヒドロキシスチレンとp-ヒドロキシスチレン- α -メチルスチレンとのコポリマーであり、この場合これらのポリ(p-ヒドロキシスチレン)は一般に分子量 M_n 200～200000、有利には1000～40000g/molを有する。これらのポリ(p-ヒドロキシスチレン)は、本発明に基づき公知方法でヒドロキシル基と、例えば4-メトキシ-5,6-ジヒドロ-2H-ピラン、1-メチル-2-メチルビニルエーテル又は6-メチル-3,4-ジヒドロ-2H-ピランとの(重合類似)反応により変性されていてもよい。このようにして得ることができかつこの場合コポリマーとしても解される変性されたポリマー結合剤は、有利には主として以下の基(II)と(III)、(IV)及び／又は(V)とからなるものである：

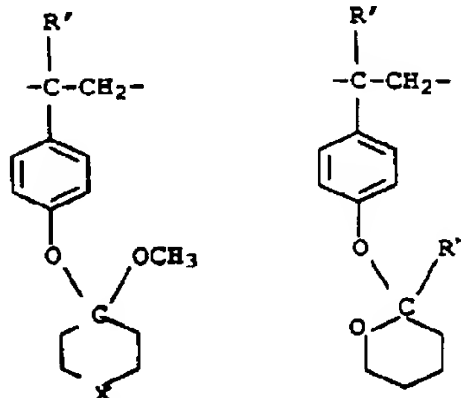
【0038】

【化14】



(II)

(III)



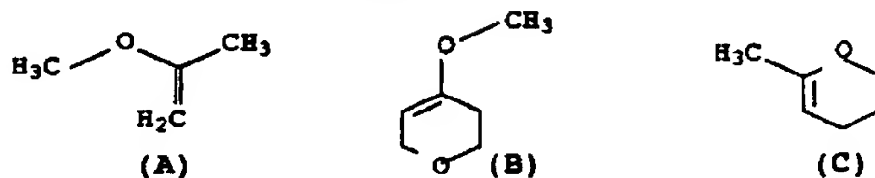
(IV)

(V)

【0039】式中、 R' はH又は CH_3 を表し、 R'' 及び R''' は同じか又は異なっており、かつ1～16、有利には1～8個の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブ

チル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル又はシクロペンチル、シクロヘキシル、8個までの酸素原子、硫黄原子又は窒素原子及び16個までの炭素原子を有するオキ

サアルキル基、チアアルキル基又はアザアルキル基、例えば2-メトキシエチル、2-メトキシプロピル又は— $[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_r\text{H}$ (該式中、 r は2~4である)を表し、かつ X は O 、 S 、 SO_2 を表す。新規のポリマーは、低分子量物質のために通常使用される公知方法 (例えばT.W. Greene, Protective Groups in Organic Synthesis, John Wiley & Sons, New York 1981参照)*



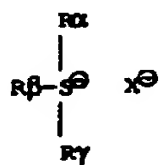
【0042】で示されるものである。

【0043】例えば、ポリヒドロキシスチレンと(A)との部分的反応は、一般式(III)の基を生じ、

(B)との反応は一般式(IV)の基及び(C)との反応は一般式(V)の基を生じる。

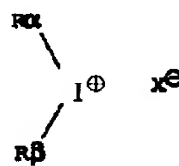
【0044】反応の程度は、NMR分光分析で確認することができる。

【0045】前記結合剤(a)の混合物も適当である。結合剤(a)は新規の混合物中に、放射線感応性混合物(a)+(b)の全量に対して、一般に80~99、有※



(VI)

又は

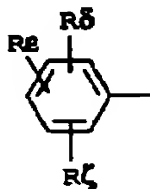


(VII)

【0048】〔式中、 R_α 、 R_β 及び R_γ は同じか又は異なっており、かつそれぞれ例えば1~5個の炭素原子を有するアルキル基、有利にはメチル又はエチル、アリール基、例えばフェニル、又はアルアルキル基、例えばベンジル、又は式:

【0049】

【化17】



40

★

X^\oplus は AsF_6^\oplus 、 SbF_6^\oplus 、 PF_6^\oplus 、 BF_4^\oplus 、 ClO_4^\oplus 又は $\text{CF}_3\text{SO}_3^\oplus$ である]を有する。

【0052】適当な成分(b)の例は、トリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム塩及びトリス(4-エトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウ★

X^\ominus は、 ClO_4^\ominus 、 AsF_6^\ominus 、 PF_6^\ominus 、 SbF_6^\ominus 、 BF_6^\ominus 又は $\text{CF}_3\text{SO}_3^\ominus$ である。

*に類似して、ポリヒドロキシスチレンの相応するノボラックと相応するビニル化合物との酸触媒した重合類似反応により得ることができる。

【0040】特に有利な出発物質は、

【0041】

【化15】

※利には90~97重量%の量で存在する。

【0046】(b)放射線に曝らされると強酸を形成する適当な化合物としては、原則的に、この特性を有し、従って酸供与体として有効である全ての化合物が該当する。しかしながら、短波長UV光線に露光するにはヨードニウム及び特にスルホニウム塩が有利である。これら

20 は一般式(VI)及び(VII)：

【0047】

【化16】

★【0050】(式中、 R_δ 、 R_ϵ 及び R_ζ は同じか又は異なっており、かつそれぞれ水素原子、OH、ハロゲン原子、例えば塩素又は酸素、アルキル基、例えば1~4個の炭素原子を有するもの、有利にはメチル又はt-ブチル、又はアルコキシ基、例えば1~4個の炭素原子を有するもの、有利にはメトキシ又はt-ブトキシを表す)であり、かつ

【0051】

【化18】

☆ム塩であり、これらのいずれの場合も反対イオン

【0053】

【化19】

【0054】その他の特に有利な化合物(b)は、少なくとも2個のOH基を含有する化合物のアルキルスルホネートである。特に好適な物質の例は、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン及び1, 3-ビス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼンである。

【0055】(b)に列記した化合物の混合物を使用することもできる。成分(b)は、新規の放射線感応性混合物中に一般に、放射線感応性混合物の総量(a) + (b)に対して1~20、有利には2~10重量%を含有する。

【0056】新規の放射線感応性混合物は、付加的に更に常用の助剤及び添加物を含有することができる。

【0057】新規の混合物は有利には有機溶剤中に溶解されている、この場合固体含量は一般に5~40重量%である。有利な溶剤は、脂肪族ケトン、エーテル及びエステル、並びにそれらの混合物である。アルキレングリコールモノアルキルエーテル、例えばエチルセロソルブ、ブチルグリコール、メチルセロソルブ及び1-メトキシ-2-プロパノール、アルキレングリコールアルキルエーテルエステル、例えばメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルプロピレングリコールアセテート及びエチルプロピレングリコールアセテート、ケトン、例えばシクロヘキサノン、シクロペンタノン及びメチルエチルケトン、及びアセテート、例えばブチルアセテート、及び芳香族化合物、例えばトルエン及びキシレンが特に有利である。相応する溶剤及びそれらの混合物の選択は、特殊なフェノール系ポリマー又はノボラック及び感光性成分の選択に左右される。

【0058】別の添加物、例えば付着助剤、湿潤剤、染料及び可塑剤も、一般に1重量%までの量で添加することができる。

【0059】新規の放射線感応性混合物は、X線、電子ビーム及びUV放射線に対して感応性である。必要であれば、少量の増感剤、例えばピレン及びペルレンを、比較的長い波長のUVないし可視波長範囲内で該化合物を増感するために添加することもできる。特殊な波長範囲、例えば短波長UV($\leq 300\text{nm}$)で露光するためには、特殊な露光波長での層の高い透明度が所望される。水銀ランプをベースとする通常の露光装置では、254nm線を使用するか、又は248nmで放射するエキサイマーレーザ(KrF)を使用する。従って、該放射線感応性混合物は、この範囲内では極めて低い光学濃度を有するべきである。ノボラックをベースとする新規のポリマー結合剤は、これらの適用のためにはあまり適当でないことが判明した、従ってこれらの特殊な適用のためにはヒドロキシシチレンをベースとするポリマー結合剤を使用するのが有利である。

【0060】ポジ型のレリーフパターンの新規の製造方法においては、主として新規の放射線感応性混合物からなる放射線感応性記録層を画像に基づき、露光された部

分のアルカリ性水溶液中での可溶性が40~160℃での加熱工程後に増大しかつこれらの部分を選択的にアルカリ性現像剤で除去することができる程度の線量に露光する。

【0061】新規の放射線感応性混合物を含有するホトレジスト溶液は、一般に0.1~5 μm 、有利には0.5~1.5 μm の層厚さで、適当な支持体、例えば表面酸化したシリコンウエーハにスピンコーティングにより施し、かつ乾燥し(例えば70~130℃)かつ画像に基づき適当な光源にホトムスクを透過して、例えば200~300nmの波長範囲内の短波長UV線(深UV)に露光する。特に好適な光源はKrFエキサイマーレーザ(248nm)である。画像に基づく露光後に、かつ必要であれば、短時間160℃まで加熱(ポストベーク)した後に、通常の水性アルカリ性現像剤で、一般に12~14のpHで現像を行う。この際、露光された部分は洗い流される。解像力はサブミクロン範囲内にある。新規の放射線感応性混合物のために好ましい露光エネルギーは、1 μm の層厚さのためには一般に10~300 mJ/cm^2 である。

【0062】新規の放射線感応性混合物は、高い感度、良好な解像力及び容易な処理可能性を有する、従って短波長範囲内のリソグラフィにおいて特に有利である。

【0063】公知の、アセタール含有系、特にテトラヒドロピラニルエーテルを含有するものと比較すると、これらの系は、酸供与体の種類及び/又は加熱工程の温度に関係無く、架橋の危険性を高めることなく広い作用範囲を有するという利点を有する。もう1つの顕著な利点は、アルカリ性水溶液を、有機溶剤を添加せずに、現像剤として使用することができることである。

【0064】

【実施例】次に実施例により本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例において、部及び%は他に断りの無い限り、重量に基づく。

【0065】実施例1

フェノール系OH基の32%が4-メトキシテトラヒドロピランとして保護されたポリ-p-ヒドロキシシチレン95部、トリフェニルスルホニウムトリフレート5部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300部からレジスト溶液を製造した。次いで、該溶液を0.2 μm の孔直径を有するフィルタを通して濾過した。

【0066】該レジスト溶液をスピンコーティングにより、付着助剤としてのヘキサミチルジシラザンで被覆したシリコンウエーハに塗布した。この際、約1 μm の層厚さが得られた。その後、該ウエーハをホットプレート上で90℃で1分間乾燥し、次いでエキサイマーレーザに248nmで露光した。次いで、該ウエーハを90℃で1時間加熱しかつ水酸化テトラ-N-メチルアンモニウムの水溶液でpH値12~13.6で現像した。

【0067】光感度は $11\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0068】実施例2

実施例1に記載と同様にして、フォトレジスト溶液を製造した。しかしながら、この場合には4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムトリフレートに酸供与体として及び酪酸エチルを溶剤として使用した。この場合には、露光後の加熱工程は 120°C で実施した。

【0069】光感度は $90\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、かつ強度に露光した部分でも架橋の検出可能な兆候は存在しなかった。

【0070】実施例3

実施例1に記載と同様にして、フォトレジスト溶液を製造した。しかしながら、この場合には1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼンを酸供与体として使用した。

*

*【0071】光感度は $49\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0072】実施例4

実施例1に記載と同様にして、フォトレジスト溶液を製造した。しかしながら、この場合にはフェニル4-アニシルジスルホンを酸供与体として使用した。

【0073】比較例1

フェノール系OH基の36%がテトラヒドロピランエーテルとして保護されたポリ(p-ヒドロキシスチレン)95部、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムトリフレート5部及び酪酸エチル250部からレジスト溶液を製造した。実施例2におけると同様に処理した後に、強度に露光した部分($>200\text{ mJ}/\text{cm}^2$)は、架橋に基づき不溶性物質を含有することが判明した。

10

フロントページの続き

(72)発明者 ディルク、フンホフ

ドイツ連邦共和国、6900、ハイデルベルク、パノラーマシュトラッセ、3アー